

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С  
Договором о патентной кооперации (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:  
25 марта 2004 (25.03.2004)

(10) Номер международной публикации:  
WO 2004/025275 A1

(51) Международная патентная классификация<sup>7</sup>:  
G01N 13/00, 21/00

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2003/000311

(22) Дата международной подачи:  
15 июля 2003 (15.07.2003)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:  
2002125410 16 сентября 2002 (16.09.2002) RU

(71) Заявитель и

(72) Изобретатель: КАЛАЧЕВ Алексей Александрович  
[RU/RU]; 127576 Москва, Новгородская ул., д. 4, кв.  
323 (RU) [KALACHEV, Alexei Alexandrovich]  
Moscow (RU)].

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели/Заявители (только для (US): БЛА-  
ШЕНКОВ Николай Михайлович [RU/RU];

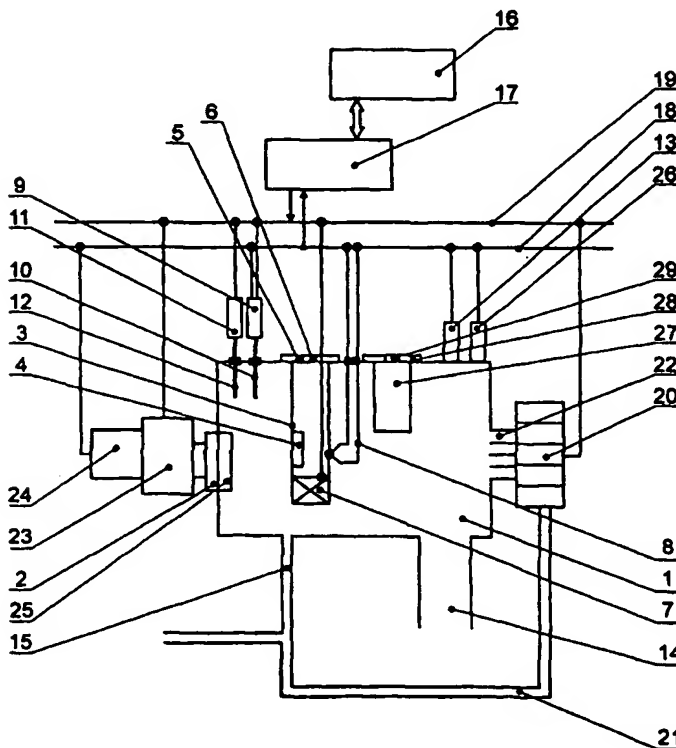
195298 Санкт-Петербург, пр. Наставников, д. 5,  
корп. 3, кв. 12 (RU) [BLASHENKOV, Nikolai  
Mikhailovich, St.Petersburg (RU)]; ИВАНОВ  
Юрий Петрович [RU/RU]; 195176 Санкт-  
Петербург, ул. Б.Прохоровская, д. 32, кв. 27 (RU)  
[IVANOV, Yury Petrovich, St.Petersburg (RU)];  
КОВАЛЬСКИЙ Владимир Антонович  
[RU/RU]; 195176 Санкт-Петербург, ул. Метал-  
листов, д. 25, корп. 3, кв. 100 (RU) [KOVALSKY,  
Vladimir Antonovich, St.Petersburg (RU)];  
МЯСНИКОВ Александр Львович [RU/RU];  
197022 Санкт-Петербург, ул. Петропавловская, д.  
8, кв. 24а (RU) [MYASNIKOV, Alexandr Lvovich,  
St.Petersburg (RU)]; МЯСНИКОВА Любовь  
Петровна [RU/RU]; 191123 Санкт-Петербург, ул.  
Чайковского, д. 63, кв. 11 (RU) [MYASNIKOVA,  
Lyubov Petrovna, St.Petersburg (RU)].

(74) Агент: САНДИГУРСКИЙ Олег Львович; 191040  
Санкт-Петербург, а/я 40 (RU) [SANDIGURSKY,  
Oleg Lvovich, St.Petersburg (RU)].

[Продолжение на след. странице]

(54) Title: METHOD FOR ANALYSING PHYSICAL AND/OR CHEMICAL PROPERTIES OF THE SURFACE LAYER OF  
A SOLID BODY (VARIANTS)

(54) Название изобретения: СПОСОБ АНАЛИЗА ФИЗИЧЕСКИХ И/ЛИ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХ-  
НОСТНОГО СЛОЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА (ВАРИАНТЫ)



(57) Abstract: The inventive method for analysing physical and/or chemical properties of the surface layer of a solid body consists in exposing said surface layer to a unit radiation impulse input, decontaminating the surface layer of the solid body by exposing said body at a constant temperature and subsequently heating it when the radiation effect performed thereon is over. The spectrum of energy quanta emitted by the surface layer of the solid body is recorded during the decontamination thereof in such a way that the spectrum of the emitted energy quanta recorded at a constant temperature provides data on the loosely coupled states of the surface layer and the half lifetime thereof. The thermoluminescence spectrum recorded during the heating makes it possible to judge the phase and relaxation transition temperatures in the surface layer.

[Продолжение на след. странице]

(81) Указанные государства (национально): AE, AM, AT, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CO, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, SD, SE, SG, SK, TJ, TM, TN, TR, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (регионально): ARIPO патент (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), патент OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Декларация в соответствии с правилом 4.17:

Об авторстве изобретения (правило 4.17 (iv)) только для US.

Опубликована

С отчётом о международном поиске.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня PCT.

(57) Реферат: В способе анализа физических и/или химических свойств поверхностного слоя твердого тела воздействие на поверхностный слой производят единичным импульсом излучения, а дезактивацию поверхностного слоя твердого тела осуществляют по окончании воздействия на него излучением путем выдержки твердого тела при постоянной температуре и последующего нагрева, при этом спектр испускаемых поверхностным слоем твердого тела квантов энергии регистрируют в процессе дезактивации поверхностного слоя, так что зарегистрированный при постоянной температуре спектр испускаемых квантов энергии дает информацию о слабосвязанных состояниях поверхностного слоя и времени полураспада этих состояний, а зарегистрированный при нагреве спектр термолюминесценции позволяет судить о температурах фазовых и релаксационных переходов в поверхностном слое.

5

10           **Способ анализа физических и/или химических  
свойств поверхностного слоя твердого тела (варианты).**

Область техники

15           Изобретение относится к области анализа структуры  
поверхностных и приповерхностных слоев твердых тел и их  
физических и химических свойств с использованием  
активирующих воздействий.

20           Предшествующий уровень техники

Поскольку структура поверхностного слоя твердого  
тела существенно отличается от структуры твердого тела в  
объеме и, практически, определяет его поведение в  
25 различных средах и в поле различных сил, то сведения о

поверхностном слое твердого тела открывают путь к научно-обоснованной модификации поверхности твердого тела с целью получения материалов с желаемыми оптическими, механическими, адгезионными, электрическими, люминесцентными и другими свойствами, а также к управлению многими важными в практическом отношении процессами, такими как рост кристаллов, эпитаксиальное и плазмохимическое выращивание слоев, катализ, создание ультратонких пленочных покрытий методами Лэнгмюра-Блодже и молекулярной самосборки, упрочнение материалов и др., позволяют на более высоком уровне проводить контроль качества поверхности (поверхностную дефектоскопию) промышленных изделий, что особенно важно в таких областях как защитные покрытия, микро- и нано-электроника.

Известны способы анализа физических свойств твердого тела, а именно, температур и энергий активации фазовых и релаксационных переходов в исследуемом материале посредством дифференциальной сканирующей калориметрии, см. В.А.Берштейн, В.М.Егоров, «Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров», Л., «Химия», Ленинградское отделение, 1990, стр.74-81, а также с помощью ядерного магнитного резонанса, см. Я.Рабек, «Экспериментальные методы в химии полимеров», т.1, М., «Мир», 1983, стр.337.

Недостатком этих способов является то, что с их помощью получают информацию, относящуюся ко всему объему исследуемого образца и не отражающую в необходимой степени специфику его поверхностного слоя.

5 Известен способ анализа физических свойств поверхностного слоя твердого тела, в частности, определения температур и энергий активации фазовых и релаксационных переходов, включающий бомбардировку поверхности первичными пучками нейтральных атомов,  
10 и/или электронов, и/или ионов, и/или фотонов, и/или рентгеновских лучей, и регистрацию вторичных пучков тех же самых заряженных частиц, см., например, А.Гзандерна «Методы анализа поверхности», М., «Мир», 1979, с.с. 63-64, 76-77, 83-84, 88-89 (копия ссылки прилагается).

15 Данный способ принят за прототип настоящего изобретения согласно варианту по первому пункту формулы изобретения.

При зондировании (бомбардировке) поверхностного слоя твердого тела происходит эмиссия заряженных частиц  
20 (электронов, ионов), нейтральных частиц (атомов, молекул), фотонов. Исследование поверхностного слоя твердого тела осуществляют при его непрерывной бомбардировке, при этом регистрируют исходящие указанные выше частицы с учетом их количества, энергетического и пространственного  
25 (углов выхода) распределения. Однако, указанный способ,

при котором осуществляется постоянная и непрерывная бомбардировка поверхности, обуславливает нежелательное изменение (модификацию) исследуемого поверхностного слоя. Кроме того, поскольку исследования происходят, как  
5 правило, при фиксированном значении температуры твердого тела, никакой информации о температурах и энергиях фазовых и релаксационных переходов в поверхностном слое с помощью рассматриваемого способа нельзя; если же исследования производятся при нескольких  
10 значениях температуры образца, то происходит, многократная бомбардировка его поверхностного слоя, что приводит к его недопустимым изменениям и, соответственно, недостоверным параметрам переходов.

Известен способ анализа физических свойств  
15 поверхностного слоя твердого тела, включающий воздействие на поверхностный слой твердого тела низкотемпературной плазмой (НТП) с последующей дезактивацией поверхностного слоя и регистрацией спектра термолюминесценции; НТП, используемая в этом способе  
20 возбуждается немодулированным полем частоты 40,68 МГц и имеет давление плазмообразующего газа 0,1 мБар, продолжительность воздействия составляет от 10 с до 9 мин, см. А.А. Kalachev, etc., «Plasma-induced thermoluminescence - a new method of investigating supramolecular architectures and  
25 temperature transitions in polymers and other solid surfaces»,

Applied Surface Science 70/71 (1993), p.p.295-298 (копия прилагается).

Это техническое решение принято за прототип варианта способа по третьему пункту формулы изобретения.

5 Недостатком указанного способа является модифицирующее воздействие НТП с указанными выше параметрами на поверхностный слой исследуемого образца, что обуславливает недостаточно достоверную информацию о физических и химических свойствах этого слоя. В первую  
10 очередь это обусловлено жесткими условиями плазмы, использованными в прототипе, а именно высоким давлением плазмообразующего газа (0,1 мБар) и длительным (10 сек и больше) воздействием плазмы на поверхность. Оба фактора приводят в чрезмерному разогреву поверхностного слоя и  
15 гибели возникающих активных состояний уже в ходе обработки. Например, как видно из рис. 4 прототипа, интенсивность люминесценции, как правило, падает с увеличением времени обработки. Кроме того, упомянутые жесткие условия воздействия приводят к другим физико-  
20 химическим изменениям в анализируемом поверхностном слое.

Кроме того, в режиме изотермической люминесценции (см. fig.3 статьи A.A.Kalachev, etc.) полученные согласно известному способу кривые,  
25 иллюстрирующие зависимость (спад) термолюминесценции

от времени с момента прекращения воздействия НТП на исследуемый образец, не имеют каких-либо характерных особенностей; поэтому в данном способе за этот период времени какая-либо полезная информация о структуре поверхности или поверхностных физико-химических процессах не получена. Указанные кривые используют только как средство для определения момента для начала дезактивации поверхностного слоя твердого тела путем нагрева.

10

#### Раскрытие изобретения.

В основу настоящего изобретения положено решение задачи уменьшения модифицирующего воздействия активирующего излучения на поверхностный слой твердого тела, повышение информативности и точности измерений.

Согласно изобретению по первому варианту в способе анализа физических и/или химических свойств поверхностного слоя твердого тела, включающем воздействие на поверхностный слой твердого тела излучением в виде атомарного пучка и/или электронного пучка, и/или молекулярного пучка, и/или ионного пучка, и/или фотонного пучка и/или их комбинации, дезактивацию поверхностного слоя и регистрацию спектра испускаемых

поверхностным слоем квантов энергии, воздействие на



поверхностный слой производят единичным импульсом излучения, а дезактивацию поверхностного слоя твердого тела осуществляют по окончании воздействия на него излучением путем выдержки твердого тела при постоянной

5 температуре и последующего нагрева, при этом спектр испускаемых поверхностным слоем твердого тела квантов энергии регистрируют в процессе дезактивации поверхностного слоя, так что зарегистрированный при постоянной температуре спектр испускаемых квантов

10 энергии дает информацию о слабосвязанных состояниях поверхностного слоя и времени полураспада этих состояний, а зарегистрированный при нагреве спектр термолюминесценции позволяет судить о температурах фазовых и релаксационных переходов в поверхностном

15 слое; в варианте по п. 2 формулы изобретения импульс излучения, действующий на исследуемую поверхность, имеет мощность от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>.

Реализация отличительных признаков первого варианта способа обуславливает появление у объекта

20 важного нового свойства - исключение необходимости эмитирования исследуемым поверхностным слоем образца атомов, электронов, ионов и т.д., т.е. тех частиц, которыми осуществляют постоянную бомбардировку поверхностного слоя твердого тела в течение всего времени регистрации

25 элементарных частиц. Благодаря воздействию на

поверхностный слой твердого тела единичным импульсом излучения малой мощности, последующей дезактивации поверхностного слоя и регистрации испускаемых квантов энергии (световой) после окончания бомбардировки

5   поверхностного слоя значительно снижается модифицирующее воздействие излучения, повышается точность и достоверность результатов измерений.

Согласно изобретению по второму варианту способа (п.3 формулы изобретения) в способе анализа физических

10   и/или химических свойств поверхностного слоя твердого тела, включающем воздействие на поверхностный слой твердого тела низкотемпературной плазмой с последующей дезактивацией поверхностного слоя и регистрацией спектра термолюминесценции, используют низкотемпературную

15   плазму с давлением плазмообразующего газа от 0,04 до 0,08 мБар в течение от 0,05 до 5 с, регистрируют спектры излучения при постоянной температуре образца и по кривым, иллюстрирующим спад изотермической люминесценции с момента прекращения воздействия

20   низкотемпературной плазмы на образец, получают дополнительную информацию о физико-химических реакциях в поверхностном слое твердого тела. При реализации второго варианта способа предпочтительно использование плазмы с вкладываемой в

25   объем мощностью от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  Вт/см<sup>3</sup>.

Наряду с немодулированным высокочастотным полем ( $10^6$ - $10^{12}$  Гц), возбуждающим плазму, в способе по данному изобретению могут быть использованы разряды постоянного тока, низкочастотные разряды ( $1$ - $10^5$  Гц) и высокочастотные разряды модулированные низкой частотой. Могут использоваться также импульсные разряды с продолжительностями импульса и промежутка между импульсами в диапазоне  $10^{-6}$ - $10^2$  сек. Кроме того, в способе по данному изобретению предусмотрена возможность изменения потенциала между держателем образца и плазмой.

Различные типы плазм приводят к различным плотностям возникающих люминесцентных поверхностных центров, к варьированию типов этих центров и их распределения по глубине поверхностного слоя, т.е. использование указанных различных типов разрядов или любых их комбинаций расширяет возможности технологии и позволяет расширить класс анализируемых объектов.

Реализация отличительных признаков второго варианта способа обеспечивает существенное снижение модифицирующего воздействия НТП на поверхностный слой твердого тела. Кроме того, при предложенном снижении давления плазмообразующего газа, и одновременно с этим уменьшении экспозиции поверхностного слоя образца неожиданно возник новый,

довольно парадоксальный эффект, который состоит в том, что в режиме изотермической люминесценции кривые, иллюстрирующие ее спад с момента прекращения воздействия НТП на образец, приобретают характерные  
5 особенности, дающие информацию о физико-химических реакциях в поверхностном слое твердого тела, которая не могла быть получена при параметрах НТП, использованных в прототипе.

Заявителем не выявлены источники, содержащие  
10 информацию о технических решениях, идентичных настоящему изобретению, что позволяет сделать вывод о его соответствии критерию «новизна» (N).

Заявителем не обнаружены какие-либо источники информации, содержащие сведения о влиянии заявленных  
15 отличительных признаков на достигаемый вследствие их реализации технический результат. Это, по мнению заявителя, свидетельствует о соответствии данного технического решения критерию «изобретательский уровень» (IS).

20

#### Краткое описание чертежей

Заявленный способ (варианты) иллюстрируется чертежами, на которых изображено:

- на фиг. 1 - блок-схема устройства для реализации данного способа;
- на фиг. 2 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при постоянной температуре после
- 5 воздействия атомарного пучка (пример 1);
- на фиг. 3 - спектр при воздействии атомарного пучка при нагреве (пример 1);
- на фиг. 4 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при постоянной температуре после
- 10 воздействия атомарного пучка (пример 2);
- на фиг. 5 - спектр при воздействии атомарного пучка при нагреве (пример 2);
- на фиг. 6 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при постоянной температуре после
- 15 воздействия электронного пучка (пример 3);
- на фиг. 7 - спектр при воздействии электронного пучка при нагреве (пример 3);
- на фиг. 8 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при постоянной температуре после
- 20 воздействия молекулярного пучка (пример 3);
- на фиг. 9 - спектр при воздействии молекулярного пучка при нагреве (пример 3);
- на фиг. 10 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при постоянной температуре после
- 25 воздействия ионного пучка (пример 3);

- на фиг.11 - спектр при воздействии ионного пучка при нагреве (пример 3);
- на фиг.12 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при постоянной температуре после
- 5 воздействия фотонного пучка (пример 3);
- на фиг.13 - спектр при воздействии фотонного пучка при нагреве (пример 3);
- на фиг.14 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при нагреве после последовательного
- 10 воздействия атомарного, электронного, молекулярного, ионного и фотонного пучков (пример 4);
- на фиг.15 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при нагреве после последовательного воздействия электронного, молекулярного и ионного пучков
- 15 (пример 5);
- на фиг.16 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при нагреве после последовательного воздействия электронного, фотонного и ионного пучков (пример 6);
- 20 на фиг.17 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при нагреве после последовательного воздействия атомарного и ионного пучков (пример 7);
- на фиг.18 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при постоянной температуре после
- 25 воздействия НТП (пример 8);

на фиг.19 - спектр при воздействии НТП при нагреве (пример 8);

на фиг.20 - спектр при облучении образца по примеру 8 НТП с параметрами, описанными в прототипе;

5 на фиг.21 - спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов света при постоянной температуре после воздействия НТП (пример 9);

на фиг.22 - спектр при воздействии НТП при нагреве (пример 9).

10

#### Лучший вариант осуществления изобретения

Для реализации способа в конкретном примере служит устройство, которое включает вакуумную камеру 1, выполненную из нержавеющей стали, снабженную оптическим окном 2, выполненным из оптического кварца. В вакуумной камере 1 расположен держатель образца, выполненный в виде емкости 3 из меди. На ее наружной поверхности закреплен исследуемый образец 4 твердого тела. В конкретном примере образец 4 закреплен с помощью пружинных колец (на чертеже не показаны). Емкость 3 закрыта крышкой 5 с отверстием 6 для подачи хладагента, в частности, жидкого азота. Внутри емкости 3 размещен нагреватель 7, а на ее наружной поверхности установлена хромель-алюмелевая термопара 8. Устройство также

15

20

25

включает генератор 9, излучающий электромагнитные колебания с частотой 16МГц. Электрод 10 генератора 9 расположен в вакуумной камере 1. Инициатор 11 электрического разряда представляет собой высоковольтный трансформатор; при замыкании-размыкании первичной обмотки он выдает со вторичной обмотки импульсы напряжением 20 кВ, которые подаются на электрод 12, расположенный в вакуумной камере 1. Длительность электрического разряда задается с помощью таймера (на чертеже не показан). Датчик 13 низкого вакуума типа «баротрон» размещен на наружной поверхности вакуумной камеры 1 и сообщается с ее полостью. Вакуумная камера 1 снабжена магистралью 14 для создания в ней вакуума до  $1 \cdot 10^{-7}$  мм.рт.ст., а также магистралью 15 для подачи газов в вакуумную камеру. В конкретном примере использован водород, но возможно использование кислорода, азота, инертных газов и др. Устройство содержит средство регистрации получаемой информации, которое включает компьютер 16 с монитором и блок 17 сопряжения компьютера 16 с шиной 18 сбора данных. Блок 17 содержит аналого-цифровой преобразователь типа AD-7858, микропроцессор AD8080 и источник питающих напряжений для элементов устройства, которые подаются на шину 19. На шину 19 подаются через блок 17 команды управления от компьютера 16.



Устройство содержит блок 20 формирования атомарного и/или молекулярного, и/или ионного, и/или электронного, и/или фотонного пучков. Блок 20 содержит атоизатор с элементом формирования узконаправленного

5 пучка, в виде совокупности капилляров с диаметром 20 мкм, систему формирования молекулярного пучка, включающую магистраль 21 для подачи газа и элемент в виде совокупности капилляров такого же диаметра, ионную пушку, электронную пушку и ртутную лампу типа ДРШ-100

10 для формирования фотонного пучка. Блок 20 содержит средство для создания единичных импульсов указанных пучков: клапаны, запирающие электроды и т.п. Выходная магистраль 22 блока 20 выведена в вакуумную камеру 1.

Устройство в рассматриваемом частном случае,

15 иллюстрирующем реализацию способа, также снабжено средством анализа по длинам волн квантов света, излучаемых поверхностным слоем образца 4, которое содержит монохроматор 23 типа МДР-3, к выходу которого подключен фотоумножитель 24 типа ФЭУ-68 (вместо

20 монохроматора в частных случаях можно использовать светофильтры). Монохроматор 23 сопряжен с оптическим окном 2, которое имеет со стороны вакуумной камеры 1 экран 25 для отсечения излучения из вакуумной камеры, которое могло бы вызвать люминесценцию материала окна 2

25 или нарушение функций детектора в ходе активационной

обработки (например, «ослепление» ФЭУ). Кроме того, устройство снабжено датчиком 26 высокого вакуума типа ПМИ-2, установленным на наружной поверхности вакуумной камеры 1 и сообщаемым с ее полостью.

5 Устройство также содержит дополнительную емкость 27 для хладагента, снабженную крышкой 28 с отверстием 29 для подачи хладагента. Емкость 27 установлена внутри вакуумной камеры 1.

Способ по пункту 1 формулы изобретения реализуют

10 следующим образом.

Образец 4 закрепляют на держателе образца в виде емкости 3 и помещают в вакуумную камеру 1; из вакуумной камеры 1 откачивают воздух через магистраль 14 до остаточного давления в вакуумной камере не более, чем

15  $1 \cdot 10^{-7}$  мм.рт.ст. Давление контролируется датчиком 26 высокого вакуума. Затем дополнительная емкость 27 заполняется хладагентом, при этом на ее поверхности адсорбируются остаточные газы и пары воды. При помощи экрана 25 оптическое окно 2 отсекают от излучения из

20 вакуумной камеры. Затем, из компьютера 16 через блок 17 по шине 19 подают необходимые команды на блок 20 формирования атомарного и/или молекулярного, и/или ионного, и/или электронного, и/или фотонного пучков и производят воздействие на поверхностный слой образца

25 единичным импульсом какого-либо пучка, либо

последовательно единичными импульсами различных пучков. Для создания атомарного и молекулярного пучков по магистрали 21 в блок 20 формирования пучков подают газ, в конкретном примере водород. Суммарная мощность излучения на единицу площади исследуемой поверхности находится в пределах от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>. По окончании воздействия излучением твердое тело выдерживают при постоянной температуре и записывают спектр испускаемых поверхностным слоем твердого тела квантов энергии, в частности, света. Для записи и анализа квантов по длинам волн используют монохроматор 23 и фотоумножитель 24, выходной сигнал которого поступает на шину 18 сбора данных и далее через блок 17 в компьютер 16. Затем в конкретном примере производят нагрев образца 4 нагревателем 7, осуществляя контроль температуры образца термопарой 8; возможно в частных случаях использование других средств контроля температуры. Сигналы с термопары 8 и от фотоумножителя 24 поступают на шину 18 сбора данных и через блок 17 в память компьютера 16 для последующей обработки.

В примере 1 исследовалось воздействие на поверхностный слой полиэтилена низкого давления марки MOPLIN ( $M_w=114000$ ), закристаллизованного при температуре, близкой к температуре плавления, излучения в виде единичного импульса атомарного пучка водорода.

Мощность излучения, действовавшая на единицу площади исследуемой поверхности, составила  $2 \cdot 10^{-5}$  Вт/см<sup>2</sup>. Зарегистрированный спектр испускаемых поверхностным слоем полиэтилена квантов энергии при постоянной  
5 температуре отображается графиком на фиг.2. На графике видны два максимума, которые дают информацию о слабосвязанных состояниях поверхностного слоя данного материала и времени полураспада этих состояний. При нагреве материала регистрировался спектр  
10 термолюминесценции (фиг.3). Положение максимумов на графике позволяет судить о температурах фазовых и релаксационных переходов в поверхностном слое исследуемого образца.

В примере 2 исследовался образец из закаленного  
15 полиэтилена той же марки при тех же условиях, что и в примере 1. Спектры испускаемых поверхностным слоем квантов света отображены на фиг.4 (при постоянной температуре) и на фиг.5 (в процессе нагрева).

Сопоставление спектров испускаемых квантов света  
20 одним и тем же материалом, но приготовленным различным образом, позволяет выявить существенную разницу в свойствах поверхностного слоя материала.

В примере 3 исследовался закаленный образец из полиэтилена марки MOPLen ( $M_w=114000$ ). Осуществлялось  
25 последовательно воздействие на поверхностный слой

образца единичными импульсами следующих пучков: электронного, молекулярного, ионного, фотонного; соответственно, последовательно регистрировались спектры испускаемых квантов света как при постоянной температуре, так и в процессе нагрева (фиг. 6 и 7, 8 и 9, 10 и 11, 12 и 13, соответственно). Суммарная мощность излучения на единицу поверхности четырех указанных выше единичных импульсов составила  $10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>. Каждый вид излучения возмущает определенные, специфические для него состояния поверхностного слоя образца; это позволяет более полно и точно судить о различных физических и химических свойствах поверхностного слоя (температурах фазовых и релаксационных переходов, энергиях активации этих переходов, временах полураспада слабосвязанных поверхностных состояний, протекании поверхностных химических реакций и их порядке, и т.д.)

Для этого используются известные зависимости, позволяющие осуществить переход от спектров излучения квантов света к свойствам поверхностного слоя твердого тела. Например, наиболее важный параметр - энергию активации релаксационного перехода ( $E_p$ ) можно находить из соотношения:

$$E_p = \frac{RT_{\max}^2}{T' - T_{\max}}$$

где  $R$  - газовая постоянная,

$T'$  - температура высокотемпературной стороны максимума, где интенсивность люминесценции падает вдвое.

5  $T_{max}$  - температура высокотемпературной стороны максимума, где интенсивность люминесценции максимальна.

Порядок химической реакции, вызывающей изотермическую люминесценцию, определяют путем  
10 преобразования спектров, соответствующих испусканию квантов света при постоянной температуре в системе координат:  $\ln I - t$ , где  $I$  - интенсивность люминесценции,  $t$  - время, а также в системе координат:  $I - 1/t^2$ . Если зависимость линейная в первом случае, то химическая  
15 реакция имеет первый порядок (распад). Если зависимость линейная во втором случае, то химическая реакция имеет второй порядок (рекомбинация).

В примере 4 исследовалось суммарное воздействие последовательного облучения единичными импульсами  
20 атомарного, электронного, молекулярного, ионного и фотонного пучков на поверхностный слой полиэтилена низкого давления марки MOPLN ( $M_w=114000$ ), закристаллизованного при температуре, близкой к температуре плавления. Суммарная мощность излучения на  
25 единицу поверхности образца составила  $5 \cdot 10^{-5}$  Вт/см<sup>2</sup>. При

нагреве материала регистрировался спектр термолюминесценции (фиг.14). Спектр содержит множественные пики, которые позволяют судить о температурах и энергиях релаксации фазовых и релаксационных переходов. Он отличается от спектров термолюминесценции, зарегистрированных при воздействии на такой же образец, единичных импульсов отдельных излучений. Каждый вид облучения возмущает определенные специфические для него состояния поверхностного слоя образца. Состояния, уже предварительно возбужденные каким-то одним облучением, иначе реагируют на воздействие другого облучения, что позволяет делать выводы о поведении поверхностного слоя в случае комбинированного воздействия, что часто реализуется при использовании высоких технологий.

В примере 5 исследовалось суммарное воздействие последовательного облучения единичными импульсами электронного, молекулярного и ионного пучков на поверхностный слой таким же образом приготовленного образца полиэтилена низкого давления марки MOPLIN ( $M_w=114000$ ). Суммарная мощность излучения на единицу поверхности образца составила  $3,7 \cdot 10^{-5}$  Вт/см<sup>2</sup>. При нагреве материала регистрировался спектр термолюминесценции (фиг.15).

В примере 6 исследовалось суммарное воздействие последовательного облучения единичными импульсами электронного, фотонного и ионного пучков на поверхностный слой таким же образом приготовленного образца полиэтилена низкого давления марки MOPLen (M<sub>w</sub>=114000). Суммарная мощность излучения на единицу поверхности образца составила  $3,2 \cdot 10^{-5}$  Вт/см<sup>2</sup>. При нагреве материала регистрировался спектр термолюминесценции (фиг.16).

В примере 7 исследовалось суммарное воздействие последовательного облучения единичными импульсами атомарного и ионного пучков на поверхностный слой таким же образом приготовленного образца полиэтилена низкого давления марки MOPLen (M<sub>w</sub>=114000). Суммарная мощность излучения на единицу поверхности образца составила  $2,5 \cdot 10^{-5}$  Вт/см<sup>2</sup>. При нагреве материала регистрировался спектр термолюминесценции (фиг.17).

Сравнение спектров термолюминесценции, зарегистрированных от образцов, приготовленных в одинаковых условиях, но подвергнутых воздействию последовательным облучением единичными импульсами электронного, фотонного, молекулярного, атомарного и ионного пучков в различных комбинациях, позволяет сделать вывод о характере возбуждения поверхностных состояний в каждом примере. По положению пиков



оценивают температуры и энергетические характеристики фазовых и релаксационных переходов, происходящих при размораживании подвижности возбужденной поверхности.

Способ по пункту 3 формулы изобретения (второй вариант) осуществляют следующим образом.

Образец 4 закрепляют на держателе образца в виде емкости 3 и помещают в вакуумную камеру 1; из вакуумной камеры 1 откачивают воздух через магистраль 14 до остаточного давления в вакуумной камере не более, чем  $1 \cdot 10^{-7}$  мм.рт.ст. Давление контролируется датчиком 26 высокого вакуума. Затем дополнительная емкость 27 заполняется хладагентом, при этом на ее поверхности адсорбируются остаточные газы и пары воды. Затем, по магистрали 15 в камеру 1 подают газ (водород) до давления в камере 1 - 0,1 мм.рт.ст. Давление в камере 1 контролируется датчиком 13 низкого вакуума. Включают генератор 9, снабженный электродом 10, а также инициатор 11 электрического разряда, снабженный электродом 12, после зажигания разряда в камере инициатор 11 выключается, а генератор 9 поддерживает разряд в течение заданного с помощью таймера времени в пределах от 0,05 сек до 5 сек с давлением плазмообразующего газа от 0,04 до 0,08 мБар. Записывают спектр испускаемых поверхностным слоем образца квантов энергии (света) при постоянной температуре. Для записи спектров используют монохроматор 23 и фотоумножитель

24, сигнал от которого поступает на шину 18 сбора данных, далее через блок 17 в компьютер 16. Затем производят нагрев образца 4 нагревателем 7 с контролем температуры образца термопарой 8. Сигналы с термопары 8 и от фотоумножителя 24 поступают на шину 18 сбора данных и через блок 17 сопряжения в память компьютера 16 для последующей обработки.

В примере 8 исследовалось воздействие НТП на поверхностный слой люминофора марки K11. Использована НТП с давлением плазмообразующего газа 0,04 мБар с вкладываемой в ее объем мощностью  $2 \cdot 10^{-5}$  Вт/см<sup>3</sup> в течение 0,05 сек. Регистрировались спектры излучения квантов света при постоянной температуре образца (фиг.18) и в режиме термолюминесценции (фиг.19). Методы обработки спектров те же самые, что и в вышеуказанных примерах. Отмечено минимальное модифицирующее воздействие излучения на поверхностный слой образца. Параметры НТП обусловили появление явно выраженной особенности спектра уже в самом начале регистрации люминесценции при постоянной температуре, что не наблюдалось при облучении образца того же самого материала (в порядке контроля) НТП с параметрами, описанными в прототипе (фиг.20).

В примере 9 использована НТП с давлением плазмообразующего газа 0,06 мБар в течение 4,5 сек. Облучался образец из полиэтилена марки MOPLEN

( $M_w=114000$ ), закристаллизованного при температуре близкой к температуре плавления, Спектр излучения квантов света при постоянной температуре приведен на фиг.21, при нагреве - на фиг.22.

5

### Промышленная применимость

Предложенный способ (варианты) осуществляется с помощью оборудования, изготовляемого в заводских  
10 условиях с использованием известных материалов и комплектующих изделий. По мнению заявителя, изобретение соответствует критерию «промышленная применимость» (IA).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

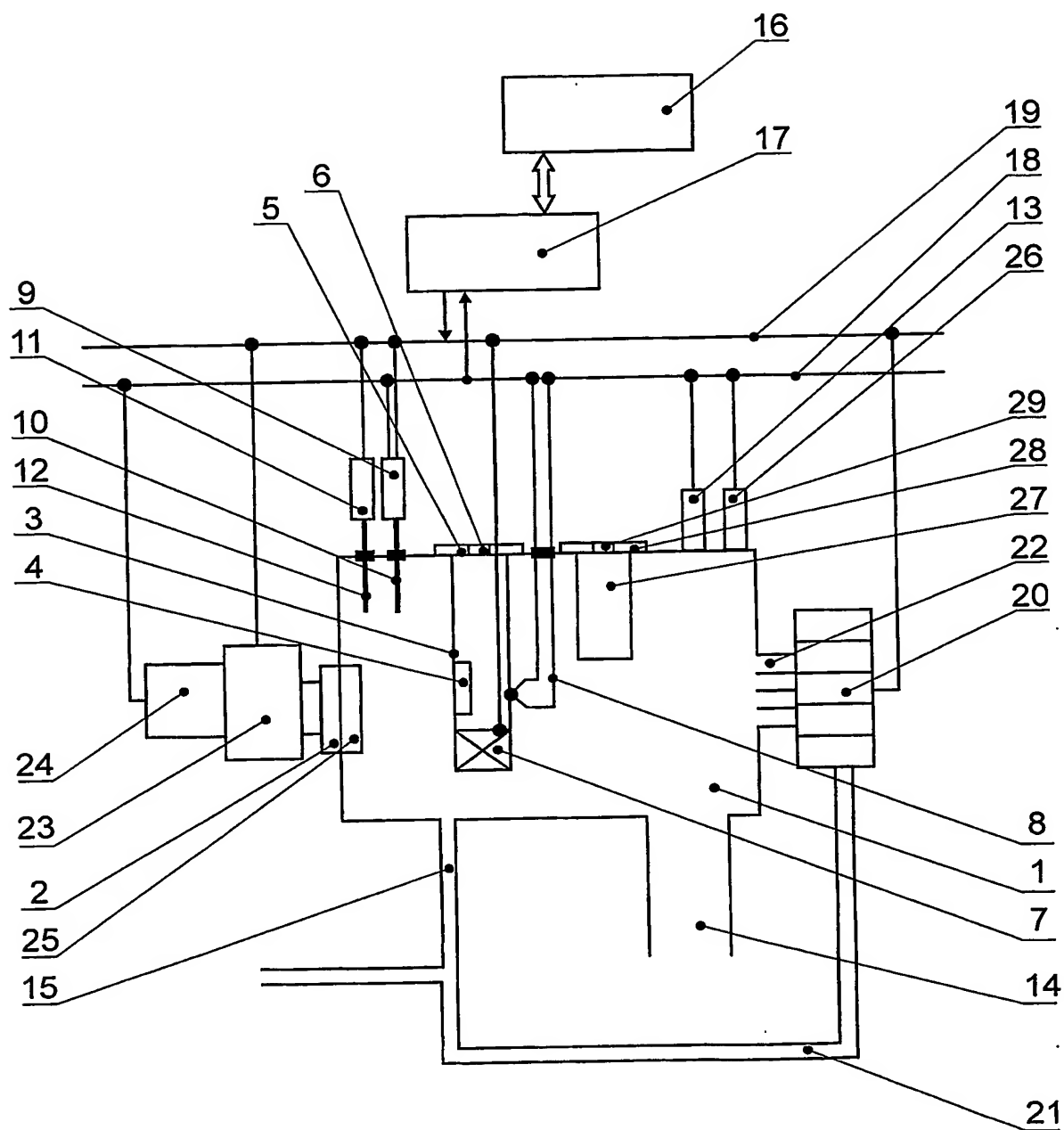
1. Способ анализа физических и/или химических  
5 свойств поверхностного слоя твердого тела, включающий  
воздействие на поверхностный слой твердого тела  
излучением в виде атомарного пучка и/или электронного  
пучка, и/или молекулярного пучка, и/или ионного пучка,  
и/или фотонного пучка и/или их комбинации, дезактивацию  
10 поверхностного слоя и регистрацию спектра испускаемых  
поверхностным слоем квантов энергии, о т л и ч а ю щ и й с я  
тем, что воздействие на поверхностный слой производят  
единичным импульсом излучения, а дезактивацию  
поверхностного слоя твердого тела осуществляют по  
15 окончании воздействия на него излучением путем выдержки  
твердого тела при постоянной температуре и последующего  
нагрева, при этом спектр испускаемых поверхностным  
слоем твердого тела квантов энергии регистрируют в  
процессе дезактивации поверхностного слоя, так что  
20 зарегистрированный при постоянной температуре спектр  
испускаемых квантов энергии дает информацию о  
слабосвязанных состояниях поверхностного слоя и времени  
полураспада этих состояний, а зарегистрированный при  
нагреве спектр термолюминесценции позволяет судить о

температурах фазовых и релаксационных переходов в поверхностном слое.

2. Способ по п.1., отличающийся тем, что импульс излучения, действующий на исследуемую  
5 поверхность, имеет мощность от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>.

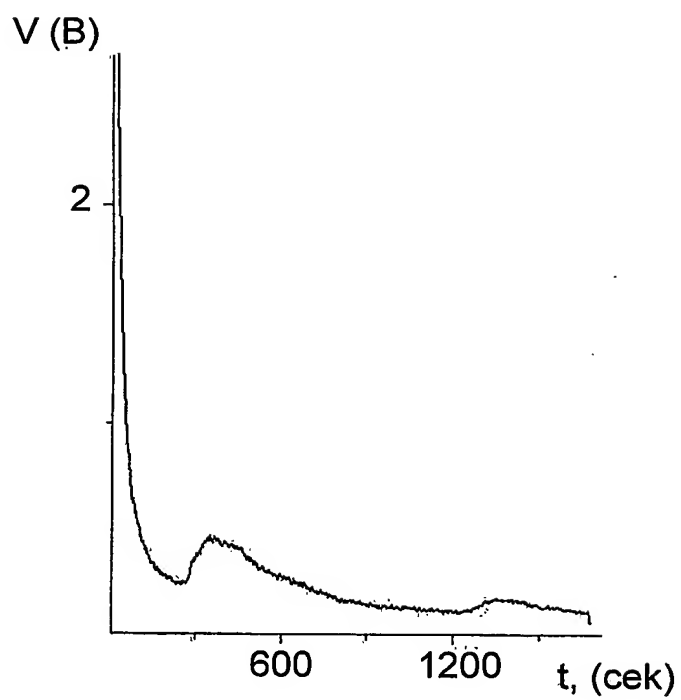
3. Способ анализа физических и/или химических свойств поверхностного слоя твердого тела, включающий воздействие на поверхностный слой твердого тела низкотемпературной плазмой с последующей дезактивацией  
10 поверхностного слоя и регистрацией спектра термолюминесценции, отличающийся тем, что используют низкотемпературную плазму с давлением плазмообразующего газа от 0,04 до 0,08 мБар в течение от 0,05 до 5 с, регистрируют спектры излучения при  
15 постоянной температуре образца и по кривым, иллюстрирующим спад изотермической люминесценции с момента прекращения воздействия низкотемпературной плазмы на образец, получают дополнительную информацию о физико-химических реакциях в поверхностном слое  
20 твердого тела.

1/12

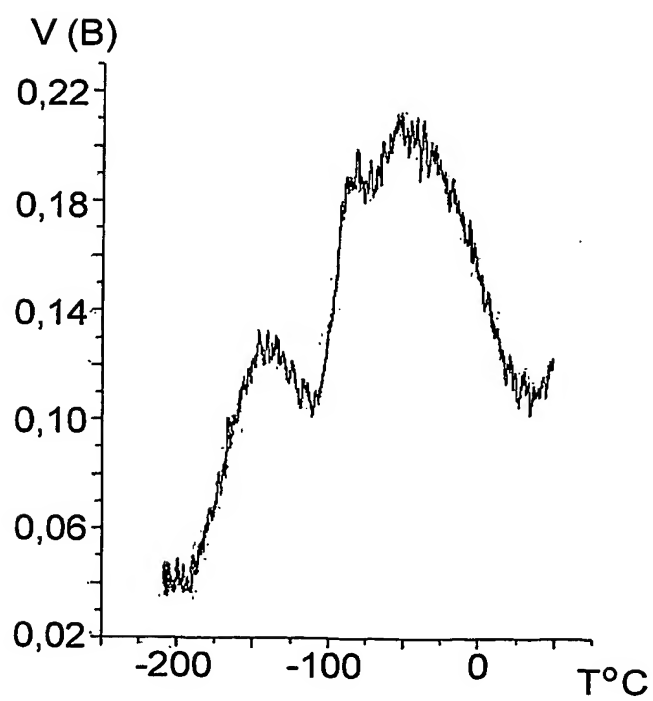


Фиг.1

2/12

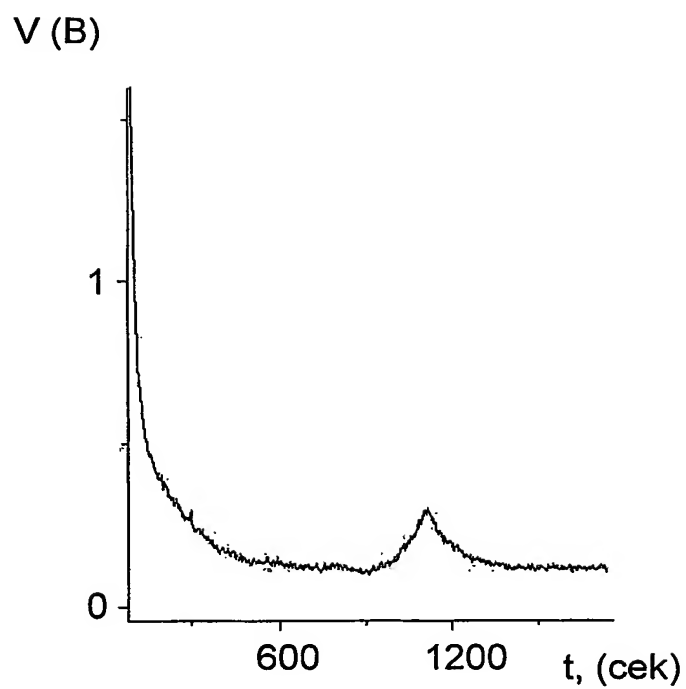


Фиг.2

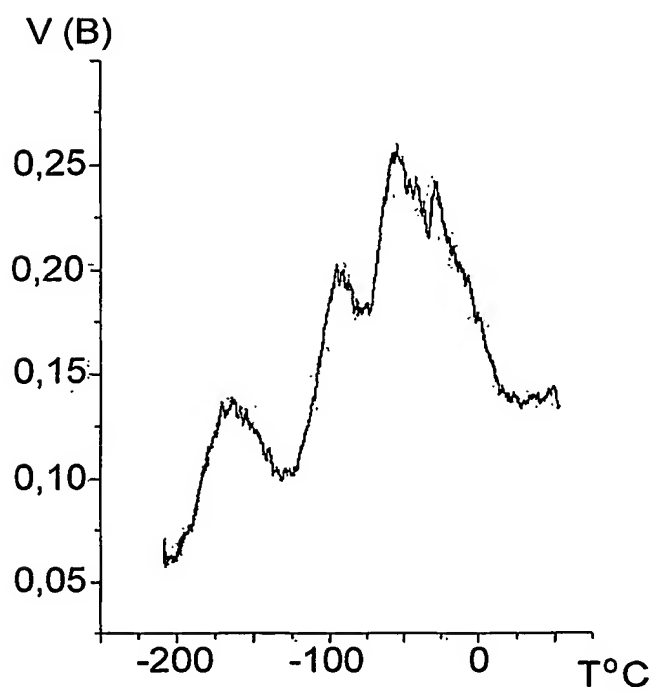


Фиг.3

3/12



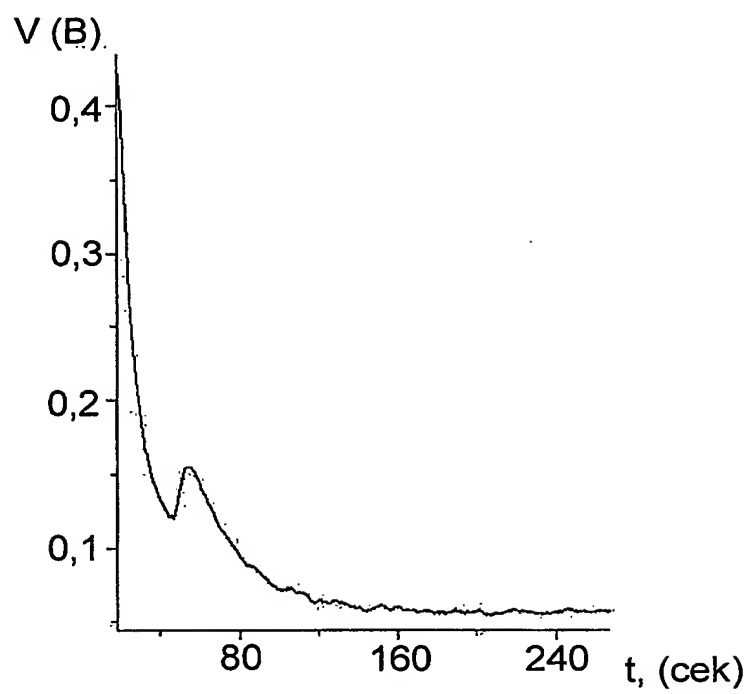
Фиг.4



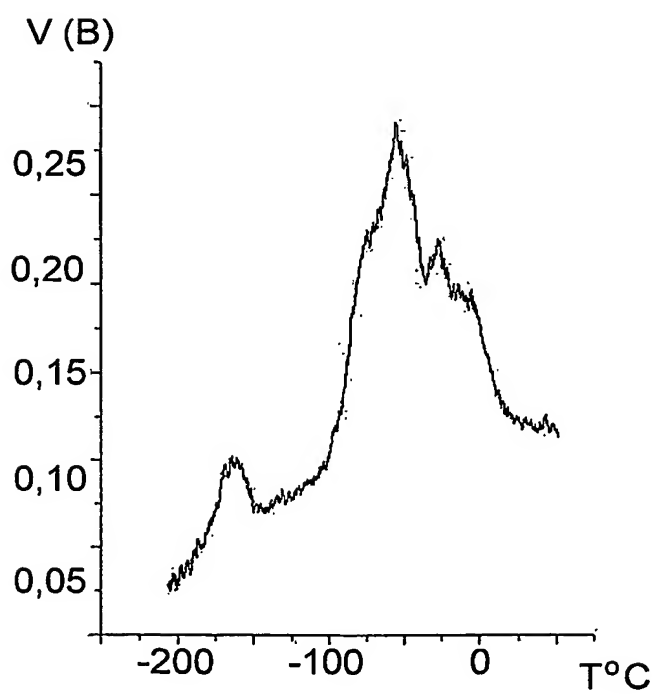
Фиг.5



4/12

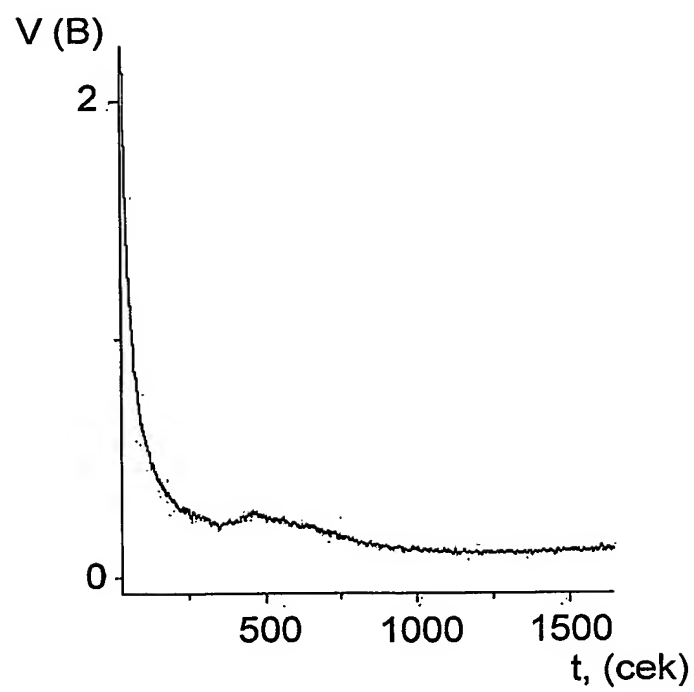


Фиг.6

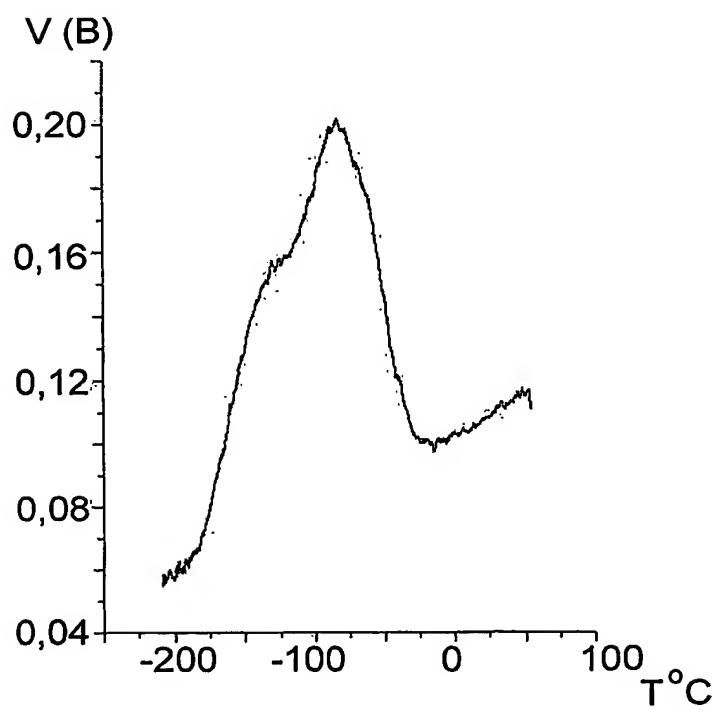


Фиг.7

5/12

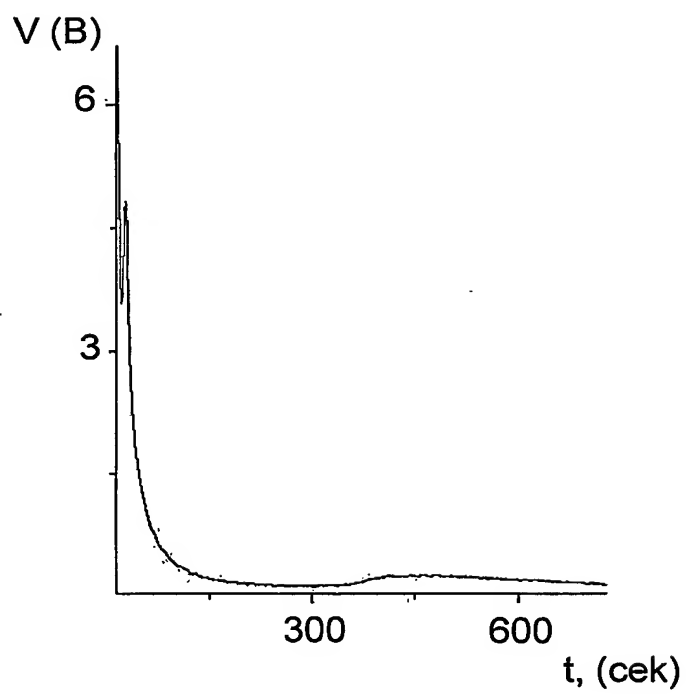


Фиг.8

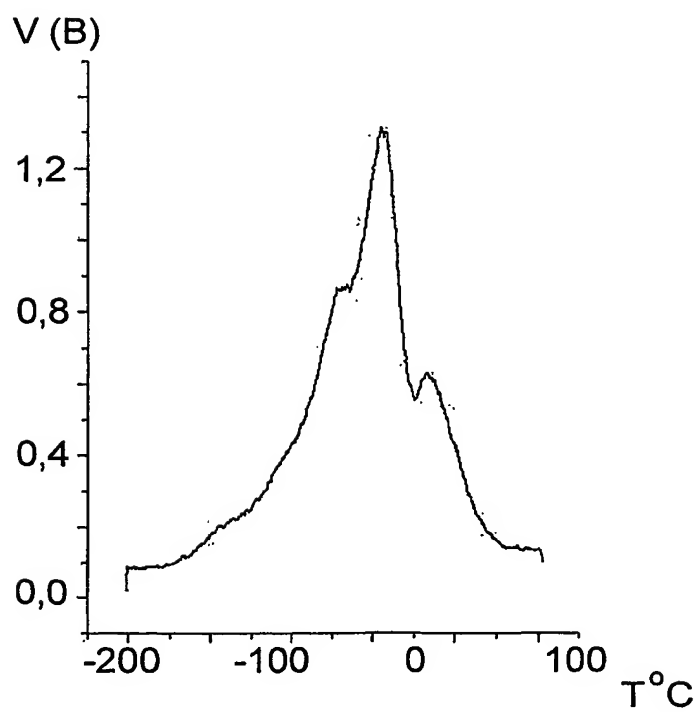


Фиг.9

6/12

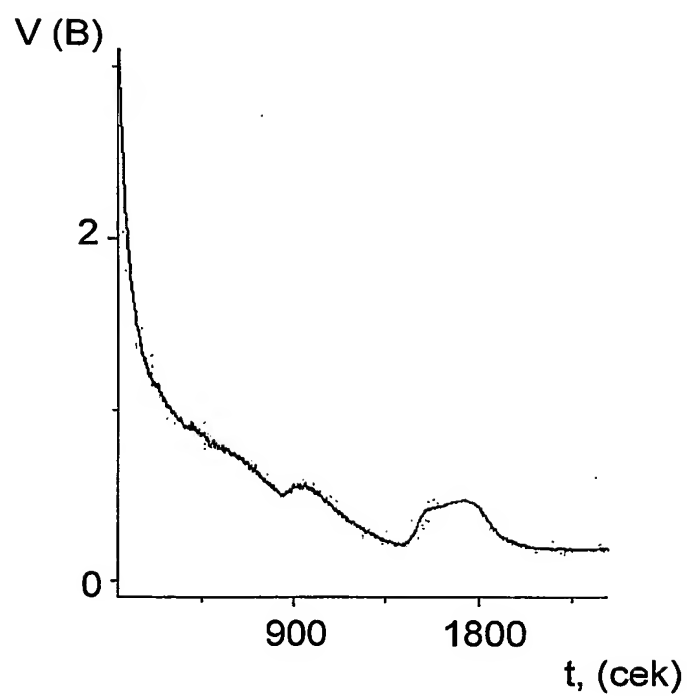


Фиг.10

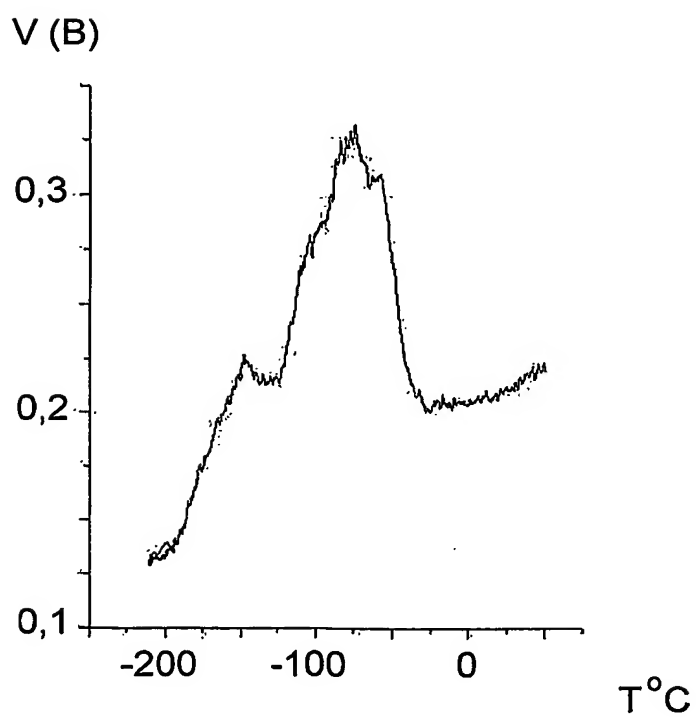


Фиг.11

7/12

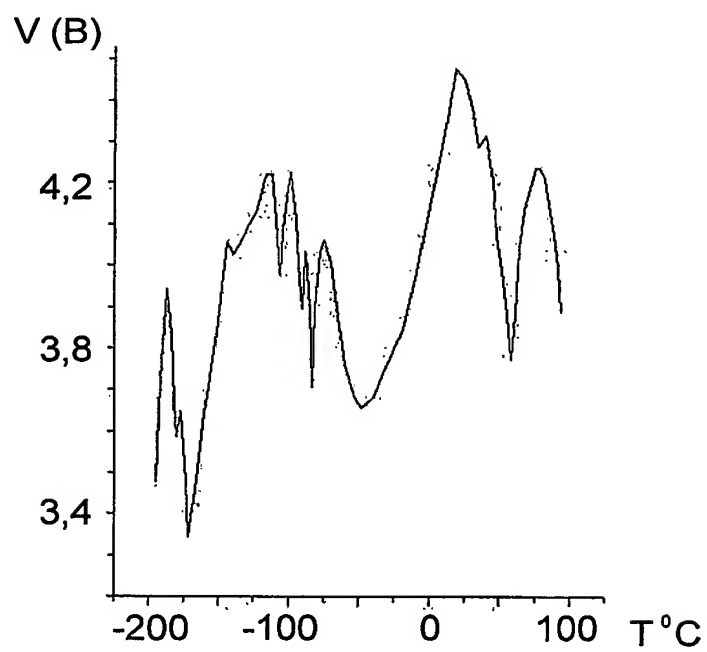


Фиг.12

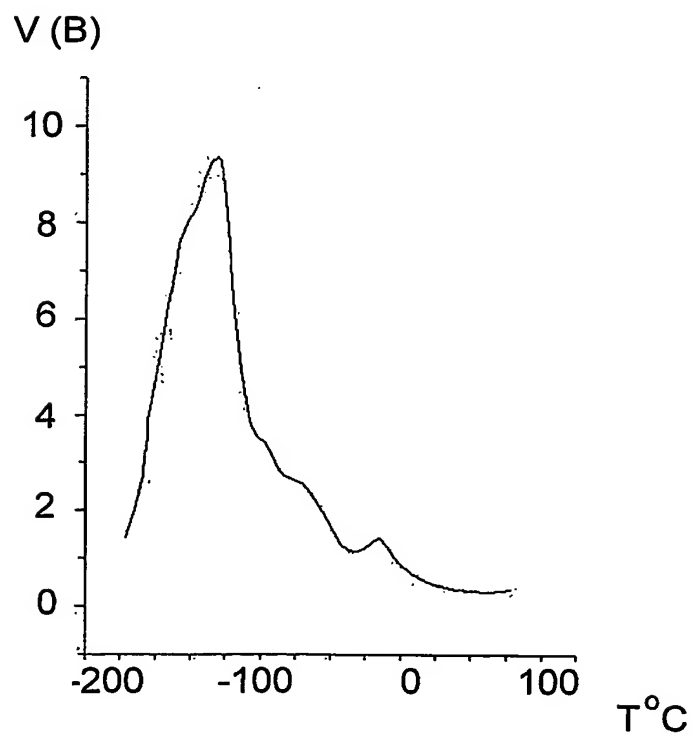


Фиг.13

8/12

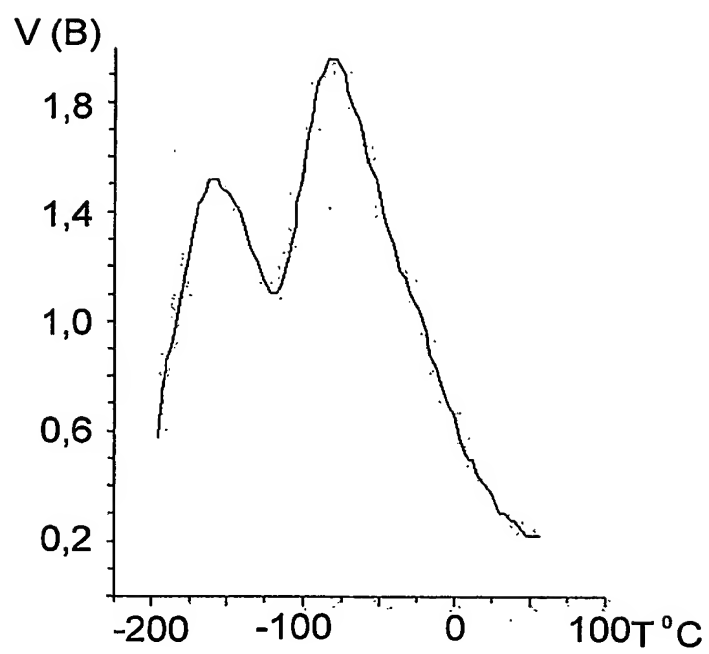


Фиг.14

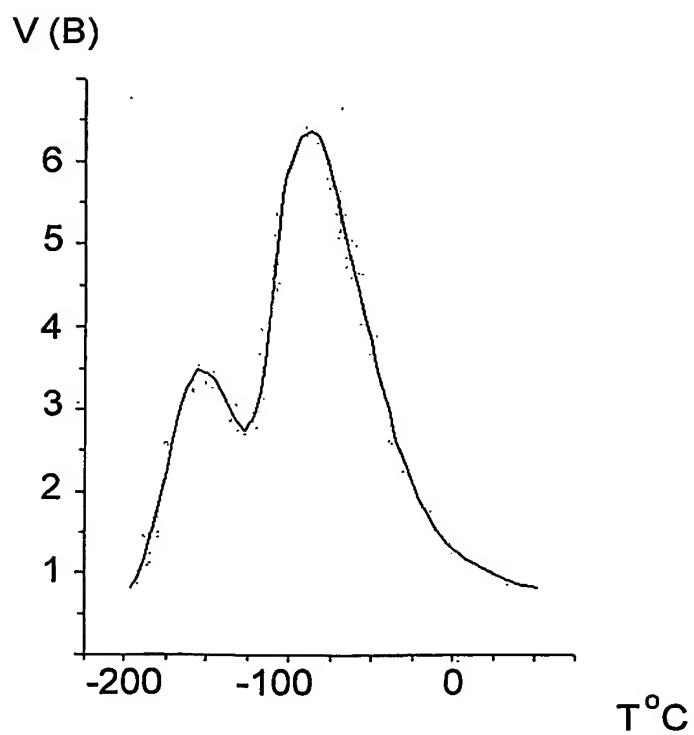


Фиг.15

9/12

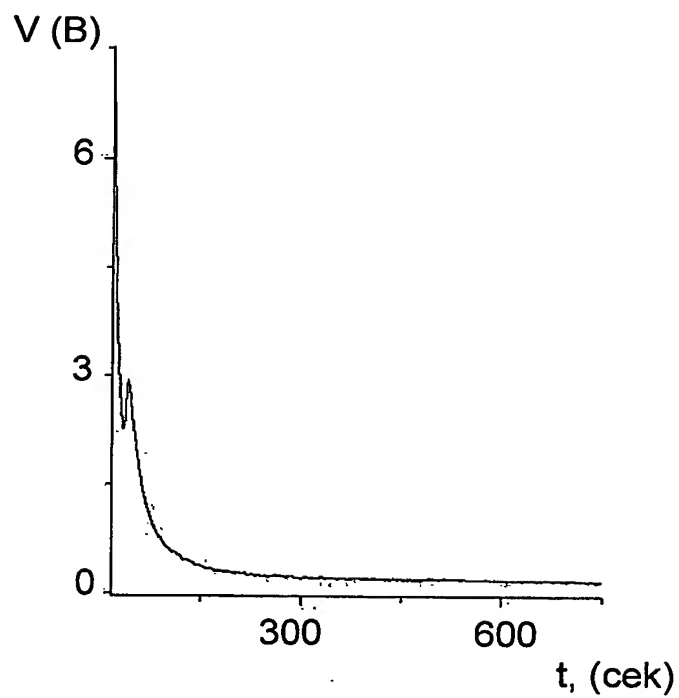


Фиг.16

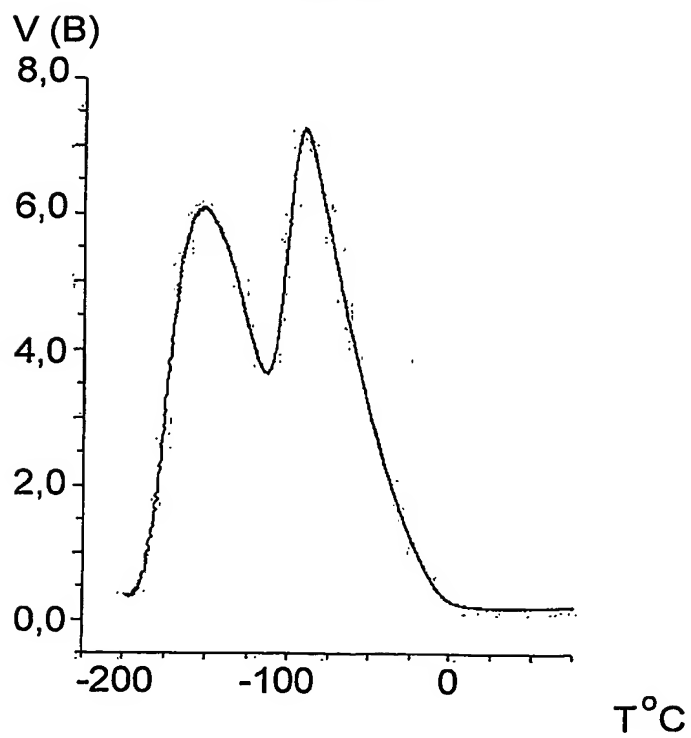


Фиг.17

10/12

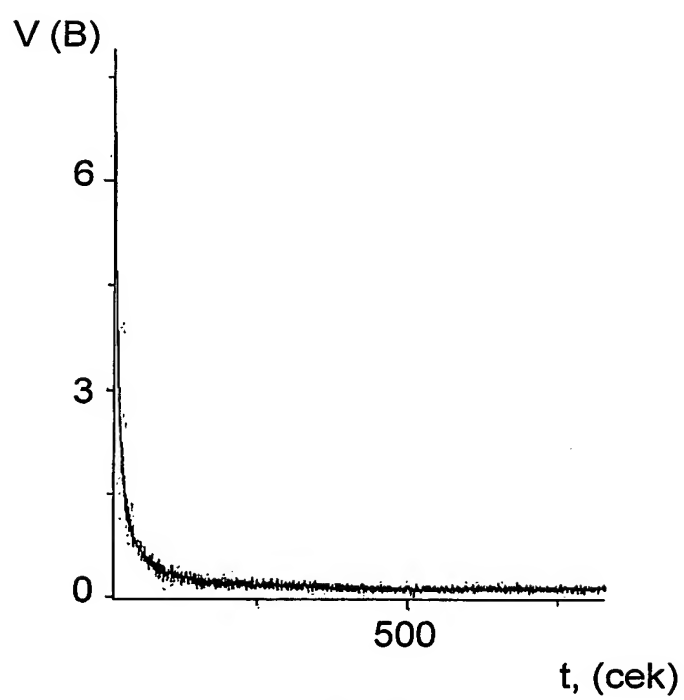


Фиг.18



Фиг.19

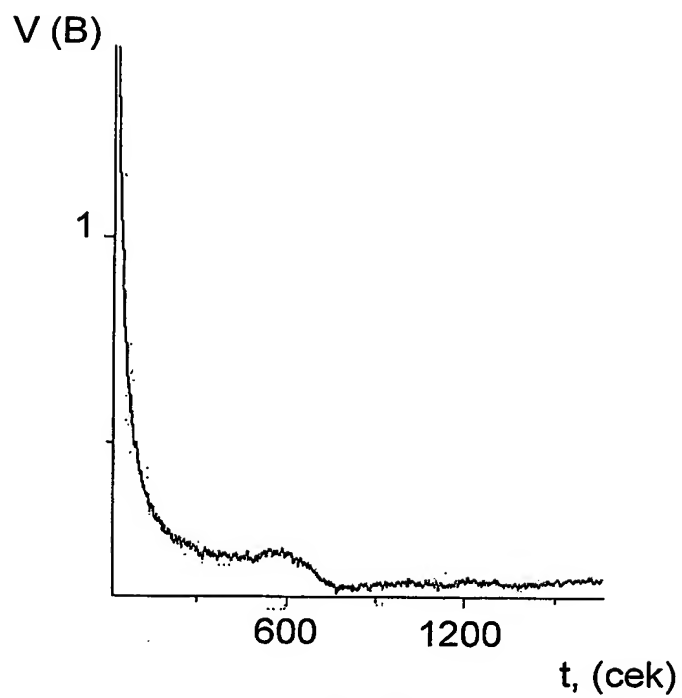
11/12



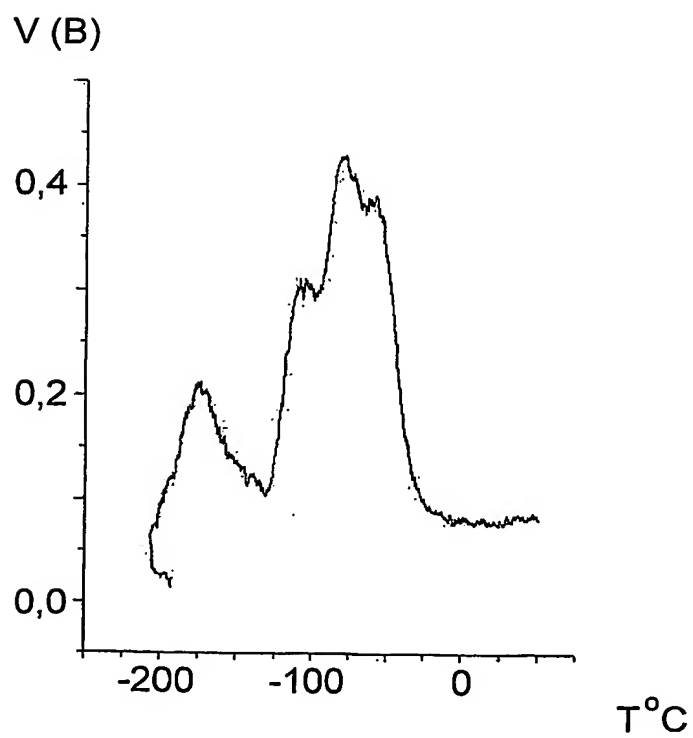
Фиг.20



12/12



Фиг.21



Фиг.22

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/RU 03/00311

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 13/00,21/00,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC (MIIT-7)

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) (MIIT-7)

G01N 1/28,13/00,13/10,21/00,21/62,21/64,23/00,27/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SU 928207 A (MOSKOVSKY INSTITUT UPRAVLENIYA imeni SERGO ORDZHONIKIDZE et al.) 15.05.1982	1-3
A	SU 1783405 A1 (TOMSKY POLITEKHNICHESKY INSTITUT imeni imeni S.M. KIROVA) 23.12.1992	1-3
A	US 5483338 A (MARTIN MARIETTA ENERGY SYSTEMS, INC.) Jan 9, 1996	1-3
A	JP 2002148157 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP) 22.05.2002, the abstract [on-line] [naideno 2003-09-24]. Naideno v base dannyykh EPO PAY	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 2003 (24.09.2003)

Date of mailing of the international search report

02 October 2003 (02.10.2003)

Name and mailing address of the ISA/ RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №  
PCT/RU 03/00311

## А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

G01N 13/00,21/00,

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

## В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

G01N 1/28,13/00,13/10,21/00,21/62,21/64,23/00,27/62

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

## С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	SU 928207 A (МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ УПРАВЛЕНИЯ имени СЕРГО ОРДЖОНИКИДЗЕ и др.) 15.05.1982	1-3
A	SU 1783405 A1 (ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени С. М. КИРОВА) 23.12.1992	1-3
A	US 5483338 A (MARTIN MARIETTA ENERGY SYSTEMS, INC.) Jan 9, 1996	1-3
A	JP 2002148157 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP) 22.05.2002, реферат [он лайн] [найдено 2003-09-24].Найдено в базе данных EPO PAT	1-3

<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С.	<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении
<p>* Особые категории ссылок документов:</p> <p>A документ, определяющий общий уровень техники</p> <p>E более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее</p> <p>O документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.</p> <p>P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.</p>	<p>T более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения</p> <p>X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень</p> <p>Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории</p> <p>&amp; документ, являющийся патентом-аналогом</p>

Дата действительного завершения международного поиска: 24 сентября 2003 (24.09.2003)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 02 октября 2003 (02.10.2003)
Наименование и адрес Международного поискового органа Федеральный институт промышленной собственности РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА	Уполномоченное лицо:  О. Бадтиева  Телефон № 240-25-91

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(июль 1998)